



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 048 909** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **B 01 J 23/78, C 01 B 3/38// (B**
01 J 23/78, 101:32, 103:26)

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93033868/04, 13.07.1993

(46) Дата публикации: 27.11.1995

(56) Ссылки: 1. Авторское свидетельство СССР N 159556, кл. В 01J 23/78, опубл. 1982.2.
Авторское свидетельство СССР N 948008, кл. В 01J 23/78, опубл. 1982.

(71) Заявитель:
Научно-производственная фирма "Химтэк"

(72) Изобретатель: Калиневич А.Ю.,
Довганюк В.Ф., Кипнис М.А., Зеленцов
Ю.Н., Порублев М.А., Яскин В.П., Бирюков Е.И.

(73) Патентообладатель:
Научно-производственная фирма "Химтэк"

(54) КАТАЛИЗАТОР ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Сущность изобретения: катализатор паровой конверсии углеводородов содержит мас. оксид никеля 5,9 12,5; оксид алюминия 1,25 2,45; оксид магния 0,15

0,66; оксид лантана 0,49 1,96; оксид кобальта 0,20 1,02; или оксид неодима 0,46 или оксиды кобальта и неодима 0,27 0,55. 1 з. п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 048 909 C1

RU 2 048 909 C1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 048 909** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **B 01 J 23/78, C 01 B 3/38//(B**
01 J 23/78, 101:32, 103:26)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93033868/04, 13.07.1993

(46) Date of publication: 27.11.1995

(71) Applicant:
Nauchno-proizvodstvennaja firma "Khimtekh"

(72) Inventor: Kalinevich A.Ju.,
Dovganjuk V.F., Kipnis M.A., Zelentsov
Ju.N., Porublev M.A., Jaskin V.P., Birjukov E.I.

(73) Proprietor:
Nauchno-proizvodstvennaja firma "Khimtekh"

(54) **CATALYST FOR VAPOR HYDROCARBON CONVERSION**

(57) Abstract:

FIELD: catalysts. SUBSTANCE: catalyst
has, wt.-% nickel oxide 5.9-12.5; aluminium
oxide 1.25-2.45; magnesium oxide 0.15-0.66;

lanthanum oxide 0.49-1.96; cobalt oxide
0.20-1.02; or neodymium oxide 0.46 or cobalt
and neodymium oxides 0.27-0.55. EFFECT:
increased effectiveness of catalyst. 2 cl, 2 tbl

RU 2 048 909 C1

RU 2 048 909 C1

Изобретение относится к производству катализаторов паровой конверсии углеводородов, в том числе нефти и сможет найти свое применение для получения водорода, азотоводородной смеси и технологических газов в химической и нефтехимической промышленности.

Известен катализатор для паровой конверсии углеводородов, содержащий, мас. 8,0-14,0 NiO; 3,4-8,0 Al_2O_3 на носителе, содержащем, мас. 0,12-0,80 CaO; 0,06-0,23 MgO; 0,08-0,71 Na_2O ; 0,32-2,85 SiO_2 ; $\alpha-Al_2O_3$ остальное [1]

Основным недостатком этого катализатора является низкая коксостойкость. При паровой конверсии жидких углеводородов он быстро закоксовывается и разрушается.

Наиболее близким решением по технической сущности и достигаемому эффекту является катализатор для паровой конверсии жидких углеводородов (бензинов прямой гонки) содержащий, мас. 8,0-12,0 Al_2O_3 ; 0,5-1,5 MgO; 0,5-3,0 La_2O_3 на носителе, содержащем, мас. 1,0 CaO; 10,0 MgO; 89,0 Al_2O_3 . Катализатор готовят пропитыванием носителя указанного состава на основе глинозема, водным раствором азотнокислых солей никеля, алюминия, магния и лантана с последующим прокаливанием при 600°C [2]

Недостатком катализатора является низкая коксостойкость при больших контактных нагрузках. При паровой конверсии бензина на этом катализаторе с объемными скоростями 2,0 1/ч и выше, происходит непрерывное увеличение коксовых отложений со скоростью 0,06 г/л кат. в час [2] связанное со снижением селективности катализатора в этих условиях, в результате, достигнув критического содержания кокса (4-6 мас.) катализатор начинает разрушаться.

Паровой риформинг жидких углеводородов в промышленных условиях проводят при температуре входа в слой катализатора 400-450°C, молярном отношении $H_2O/C=3,5-3,8$ и объемной скоростью по жидкому сырью 0,8-1,1 1/ч.

Паровая конверсия углеводородов наиболее эффективно протекает на никелевых катализаторах нанесенного типа, промотированных оксидами переходных элементов, позволяющими регулировать их активность и селективность. Известно применение для промотирования этих катализаторов оксида лантана [2]

Недостатком катализаторов нанесенного типа является их нестабильность, проявляющаяся в постепенной потере активности под действием реакционной среды. Лимитирующей стадией процесса паровой конверсии углеводородов является ступенчатое деструктивное окисление углеродного скелета молекул решеточным кислородом оксида никеля. Нестабильность активной части катализатора вызвана подавлением реокисления поверхности водяным паром, снижением скорости окисления углеродного скелета молекул, блокированием окислительных центров продуктами уплотнения, т.е. окислительной активности катализатора приводящим к закоксованию и разрушению катализатора.

Повышение эффективности окислительных функций катализатора может быть достигнуто подбором соответствующих промоторов. Реокисление поверхности предлагаемого катализатора происходит за счет диссоциативной адсорбции водяного пара, преимущественно с образованием гидроксидов редкоземельных элементов. Промотирование активного компонента катализатора неодимом приводит к снижению термической устойчивости гидроксидов РЗЭ ($T_{разл} La(OH)_3 > 700^\circ C$.

$T_{разл} Nd(OH)_3 = 300-350^\circ C$) и ускорению реокисления активного компонента.

Скорость окисления адсорбированных углеводородов решеточным кислородом оксида никеля связана с термической стабильностью анионной решетки оксида никеля, которая может быть повышена промотированием кобальтом ($T_{разл} Ni_2O_3 = 600^\circ C$, $T_{разл} Co_2O_3 = 895^\circ C$).

Совместное применение оксидов кобальта и неодима для промотирования активного компонента катализатора позволяет получить катализатор с высокой коксостойкостью и стабильностью, пригодный для парового риформинга коксогенного сырья с большими контактными нагрузками.

Сущность изобретения заключается в создании катализатора нанесенного типа имеющего в составе активного компонента дополнительно в качестве промоторов оксиды кобальта (111) и/или неодима, существенно повышающие коксостойкость и стабильность окислительных функций катализатора. В качестве носителя катализатор содержит $\alpha-Al_2O_3$ или $\alpha-Al_2O_3$, содержащий, мас. 1,5 CaO и 0,5 MgO, применяемых для оптимизации величины кристаллитов $\alpha-Al_2O_3$. Или катализатор содержит в качестве носителя Al_2O_3 .

Предлагаемый катализатор содержит оксиды металлов при следующем соотношении компонентов, мас.

Оксид никеля 5,9-12,5
Оксид алюминия 1,25-2,45
Оксид магния 0,15-0,66
Оксид лантана 0,49-1,96
Оксид кобальта 0,20-1,02
или Оксид неодима 0,46
или Оксиды неодима и кобальта 0,27-0,55

В отличие от катализатора-прототипа предлагаемый катализатор позволяет проводить паровую конверсию сырья, содержащего 15 мас. ароматических углеводородов, при нагрузках до 4 1/ч по сырью при пониженном содержании H_2O/C без коксоотложения.

Пр и м е р 1. Для приготовления 1000 г катализатора на 862 г носителя с пористостью 0,32 см³/г за три пропитки водным раствором наносится 389,3 г никеля азотнокислого шестиводного $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (100,0 г NiO); 139,8 г алюминия азотнокислого девятиводного $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (19,0 г Al_2O_3); 27,36 г магния азотнокислого шестиводного $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (4,3 г MgO) и 26,58 г лантана азотнокислого шестиводного $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (10,0 г La_2O_3); 9,12 г кобальта азотнокислого шестиводного $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2,6 г Co_2O_3); 3,13 г неодима

азотнокислого шестиводного $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,2 г Nd_2O_3).

После каждой пропитки катализатор сушат и прокачивают для разложения азотнокислых солей. Окончательное прокачивание катализатора производится при температуре ниже 500°C с выдержкой не менее 2 ч. Получают катализатор следующего состава, мас.

Оксид никеля 10,0
Оксид алюминия 1,90
Оксид магния 0,43
Оксид лантана 1,00
Оксид кобальта 0,26
Оксид неодима 0,12
Носитель Остальное

Пример 2. Для приготовления 1000 г катализатора на 875,5 г носителя ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с пористостью $0,32 \text{ см}^3/\text{г}$ за три пропитки водным раствором наносится 358,2 г никеля азотнокислого шестиводного $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (92,0 г NiO); 128,8 г алюминия азотнокислого девятиводного $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (17,5 г Al_2O_3); 25,45 г магния азотнокислого шестиводного $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,0 г MgO); 23,92 г лантана азотнокислого шестиводного $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9,0 г La_2O_3); 7,02 г кобальта азотнокислого шестиводного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,0 г Co_2O_3).

После каждой пропитки катализатор сушат и прокачивают для разложения азотнокислых солей. Окончательное прокачивание катализатора производится при температуре не ниже 500°C с выдержкой не менее 2 ч. Получают катализатор следующего состава, мас.

Оксид никеля 9,2
Оксид алюминия 1,75
Оксид магния 0,40
Оксид лантана 0,90
Оксид кобальта 0,20
Носитель Остальное

Пример 3. Для приготовления 1000 г катализатора на 864,3 г носителя ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с пористостью $0,32 \text{ см}^3/\text{г}$ за три пропитки водным раствором наносится 358,2 г никеля азотнокислого шестиводного $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (92,0 г NiO); 139,8 г алюминия азотнокислого девятиводного $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (19,0 г Al_2O_3); 28,63 г магния азотнокислого шестиводного $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,5 г MgO); 26,58 г лантана азотнокислого шестиводного $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10,0 г La_2O_3); 35,80 г кобальта азотнокислого шестиводного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10,2 г Co_2O_3).

После каждой пропитки катализатор сушат и прокачивают для разложения азотнокислых солей. Окончательное прокачивание катализатора производится при температуре не ниже 500°C с выдержкой не менее 2 ч.

Получают катализатор следующего состава, мас.

Оксид никеля 9,2
Оксид алюминия 1,90
Оксид магния 0,45
Оксид лантана 1,00
Оксид кобальта 1,02
Носитель Остальное

Пример 4. Для приготовления 1000 г катализатора на 919,4 г носителя ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с пористостью $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$ за три пропитки

водным раствором наносится 229,7 г никеля азотнокислого шестиводного $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (59,0 г NiO); 92,0 г алюминия азотнокислого девятиводного $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12,5 г Al_2O_3); 9,55 г магния азотнокислого шестиводного $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,5 г MgO); 13,02 г лантана азотнокислого шестиводного $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,9 г La_2O_3); 4,21 г кобальта азотнокислого шестиводного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,2 г Co_2O_3); 3,91 г неодима азотнокислого шестиводного $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,5 г Nd_2O_3).

После каждой пропитки катализатор сушат и прокачивают для разложения азотнокислых солей. Окончательное прокачивание катализатора производится при температуре не ниже 500°C с выдержкой не менее 2 ч. Получают катализатор следующего состава, мас.

Оксид никеля 5,9
Оксид алюминия 1,25
Оксид магния 0,15
Оксид лантана 0,49
Оксид кобальта 0,12
Оксид неодима 0,15
Носитель Остальное

Пример 5. Для приготовления 1000 г катализатора на 819,7 г носителя ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с содержанием) 1,5 мас. CaO и 0,5 мас. MgO , ГИАП-8 ГОСТ с пористостью $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$ за три пропитки водным раствором наносится 486,6 г никеля азотнокислого шестиводного $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (125,0 г NiO); 180,3 г алюминия азотнокислого девятиводного $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (24,5 г Al_2O_3); 41,99 г магния азотнокислого шестиводного $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,6 г MgO); 52,10 г лантана азотнокислого шестиводного $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (19,6 г La_2O_3); 11,99 г неодима азотнокислого шестиводного $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,6 г Nd_2O_3).

После каждой пропитки катализатор сушат и прокачивают для разложения азотнокислых солей. Окончательное прокачивание катализатора производится при температуре не ниже 500°C с выдержкой не менее 2 ч.

Получают катализатор следующего состава, мас.

Оксид никеля 12,5
Оксид алюминия 2,45
Оксид магния 0,66
Оксид лантана 1,96
Оксид неодима 0,46
Носитель Остальное

Пример 6. Для приготовления 1000 г катализатора на 863,5 г носителя ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с содержанием) 1,5 мас. CaO и 0,5 мас. MgO с пористостью $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$ за три пропитки водным раствором наносится 365,0 г никеля азотнокислого шестиводного $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (94,0 г NiO); 117,7 г алюминия азотнокислого девятиводного $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (16,0 г Al_2O_3); 38,17 г магния азотнокислого шестиводного $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,0 г MgO); 39,87 г лантана азотнокислого шестиводного $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,0 г La_2O_3); 12,28 г кобальта азотнокислого шестиводного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,5 г Co_2O_3); 5,21 г неодима азотнокислого шестиводного $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,0 г Nd_2O_3).

После каждой пропитки катализатор сушат и прокачивают для разложения азотнокислых

солей. Окончательное прокаливание катализатора производится при температуре не ниже 500°C с выдержкой не менее 2 ч.

Получают катализатор следующего состава, мас.

Оксид никеля 9,4
Оксид алюминия 1,60
Оксид магния 0,60
Оксид лантана 1,50
Оксид кобальта 0,35
Оксид неодима 0,20
Носитель Остальное

Состав катализаторов по примерам 1-6 приведен в табл. 1.

П р и м е р 7. Для испытания коксостойкости и стабильности предлагаемых катализаторов в паровом риформинге жидких углеводородов в качестве сырья используют смесь нормального гексана с бензолом содержащую 15 мас. бензола по коксогенности близкую к нефти. Конверсию проводят при 500 °С мольном отношении $H_2O/C=2,0$ и атмосферном давлении в установке с проточным микрореактором при контактной нагрузке 4,0 1/ч по жидкому сырью.

Загружают 6,0 см катализатора (фракция 1,0-1,6 мм). Активацию катализатора проводят водородом (0,2 моль/см³кат.ч) при 550°C в течение 2 ч. Состав газа конверсии анализируют хроматографически. Длительность испытаний 4 ч.

Определение коксостойкости и стабильности основано на анализе изменения сопротивления и температурного градиента слоя катализатора в процессе испытания при низких отношениях пар/углерод и повышенных контактных нагрузках по коксогенному углеводородному сырью (3,4 1/ч по н-гексану и 0,6 1/ч по бензолу).

В верхнем слое катализатора (по ходу реагентов) при паровой конверсии преобладают эндотермические реакции окислительной деструкции углеродного скелета молекул углеводородов, а в нижней экзотермические реакции гидрирования и доокисления первичных продуктов окислительной деструкции.

Поэтому при степени превращения углеводородов в C₁-продукты (CH₄, CO, CO₂) равной или близкой 100% температурный градиент по слою катализатора, определяемый при испытании как разность температур в верхней и нижней части загрузки

катализатора ($\Delta T=T_{н}-T_{в}$), пропорционален активности в процессе деструктивного окисления углеводородов и может применяться как интегральная характеристика окислительной активности.

В выбранных условиях испытаний нестабильность активного компонента проявляется как дезактивация окислительных функций катализатора, приводящая к отложению кокса на его поверхности и росту перепада давления в слое катализатора, регистрируемому как изменение перепада давления в процессе испытаний ($\Delta P_{кон}/\Delta P_{нач}$). Разрушение катализатора под действием коксоотложения приводит к быстрому росту перепада давления.

Для сравнения катализаторов с относительно высокой коксостойкостью (накопление углерода отсутствует или минимально $\Delta P_{кон}/\Delta P_{нач}$ 1,00-1,05) дополнительно анализируется содержание углерода в выгруженных образцах.

Стабильность катализаторов характеризуется относительным изменением температурного градиента за время испытаний ($\Delta T_{кон}/\Delta T_{нач}$).

Результаты сравнительных испытаний катализаторов приведены в табл. 2.

Формула изобретения:

1. КАТАЛИЗАТОР ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ, включающий активную часть, содержащую оксиды никеля, алюминия, магния и лантана и носитель на основе α -окси алюминия, отличающийся тем, что активная часть катализатора дополнительно содержит оксид кобальта (III) и/или оксид неодима при следующем содержании компонентов в катализаторе, мас.

Оксид никеля 5,9-12,5
Оксид алюминия 1,25-2,45
Оксид магния 0,15-0,66
Оксид лантана 0,49-1,96
Оксид кобальта 0,20-1,02

или
Оксид неодима 0,46

или
Оксид кобальта и неодима 0,27-0,55
Носитель Остальное

2. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что в качестве носителя применяют α -оксид алюминия, содержащий 1,5 мас. CaO и 0,5 мас. MgO.

Таблица 1

Пример	Состав. мас. %									
	Носитель			Активный компонент						
	α - Al ₂ O ₃	CdO	MgO	NiO	Al ₂ O ₃	MgO	La ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Σ Co ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃
1	100	-	-	10,0	1,90	0,43	1,00	0,26	0,12	0,38
2	100	-	-	9,2	1,75	0,40	0,90	0,20	-	0,20
3	100	-	-	9,2	1,90	0,45	1,00	1,02	-	1,02
4	100	-	-	5,9	1,25	0,15	0,49	0,12	0,15	0,27
5	98	1,5	0,5	12,5	2,45	0,66	1,96	-	0,46	0,46
6	98	1,5	0,5	9,4	1,60	0,60	1,50	0,35	0,20	0,55

Таблица 2

Катализатор	Состав газа конверсии, об. %					Степень пре- вращ. сырья, %	$\Delta T_{\text{кон}} / \Delta T_{\text{нач}}$	$\Delta P_{\text{кон}} / \Delta P_{\text{нач}}$
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	ΣC_6			
Аналог*	—	—	—	—	—	100	—	20
Прототип*	49,3	4,1	26,0	19,6	0,97	89,5	0,77	1,60
Пример:								
1	47,4	3,8	22,5	26,3	0,00	100	1,05	1,00
2	48,7	3,1	24,6	23,6	0,00	100	1,05	1,00
3	52,7	3,5	22,4	21,4	0,00	100	1,03	1,00
4	52,2	4,0	21,6	22,2	0,04	99,5	0,80	1,00
5	44,0	4,0	25,4	26,6	0,04	99,6	0,95	1,00
6	46,3	3,8	22,4	27,5	0,00	100	1,07	1,00

* При молярном отношении H₂O/C=2,5 катализатор-аналог закоксуывается и разрушается за 0,5 ч опыта, катализатор-прототип частично закоксуывается за 4 ч опыта. При меньшем отношении H₂O/C катализатор-прототип быстро закоксуывается и разрушается.

RU 2048909 C1

RU 2048909 C1